



TITLE:

# 典型元素を含む新規結合様式の創出

AUTHOR(S):

水畑, 吉行

---

CITATION:

水畑, 吉行. 典型元素を含む新規結合様式の創出. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 3-4

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197656>

RIGHT:

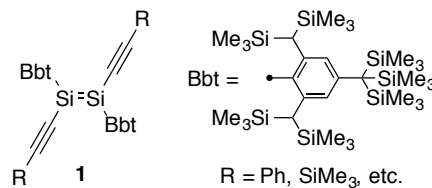
## 典型元素を含む新規結合様式の創出

## Synthesis of Compounds Having Novel Bonds of Main Group Elements

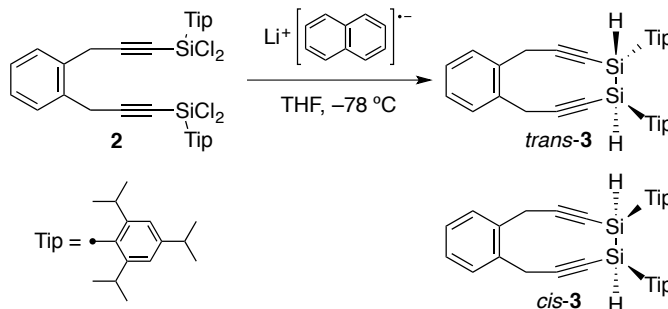
京都大学化学研究所 物質創製化学研究系有機元素化学研究領域 水畑 吉行

## 背景と目的

有機化学において炭素間二重結合化合物であるアルケンは重要な化学種である。その中心炭素を同族高周期元素であるケイ素に置き換えたケイ素－ケイ素間二重結合化合物であるジシレンは、炭素の系との比較の上で興味深い化学種であり、近年その研究が進み、それらの性質や炭素との相違が明らかとなりつつある。また、ジシレンは低い最低空軌道 (LUMO) と高い最高占有軌道 (HOMO) を持ち、その HOMO-LUMO ギャップが小さいという特徴をもつ。そのような特徴を活かし、ジシレン部位を共役系に組み込んだ分子の合成、あるいはケイ素上に官能基を有するジシレンを用いた分子変換反応への展開といった発展的な観点からの研究が近年、報告されている。これまでに報告されている拡張  $\pi$  共役型ジシレンは、その拡張  $\pi$  共役ユニットとしてアリアル基を導入した例が多い。一方で、我々はアルキニル基のもつ特異な反応性や物性に着目し、効果的な立体保護基である 2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Bbt) 基を利用してアルキニル基を導入した 1,2-ジアルキニルジシレン **1** の合成に成功し、ジシレン部位とアルキニル基との間に共役が発現することを明らかにしている。



しかし、その 1,2-ジアルキニルジシレンは合成の制約上、(E)型の異性体のみが生成され、(Z)型の生成の確認はされていない。(Z)型のジアルキニルジシレンは(E)型とは異なる電子状態が期待され、それに起因する多くの興味深い反応性や性質が考えられる。そこで、(Z)型のジアルキニルジシレンの性質を明らかにすることを目的として、その選択的合成法に関する研究を行った。その選択的合成を達成するために、架橋部位を用いて環状構造にジシレンを組み込むことが有効であると考え *o*-キシリレン架橋を有する前駆体 **2** を合成した。化合物 **2** に対して還元剤であるリチウムナフタレニドを用いて還元的カップリング反応を行ったところ、多くは高分子量成分であったが、反応混合物中から新規中員環構造を持つジシラン **3** を単離した。X 線結晶構造解析にてそれらの構造を明らかにしたところ、この生成した環状ジシランは右図に示すようなシス・トランス異性体であった。

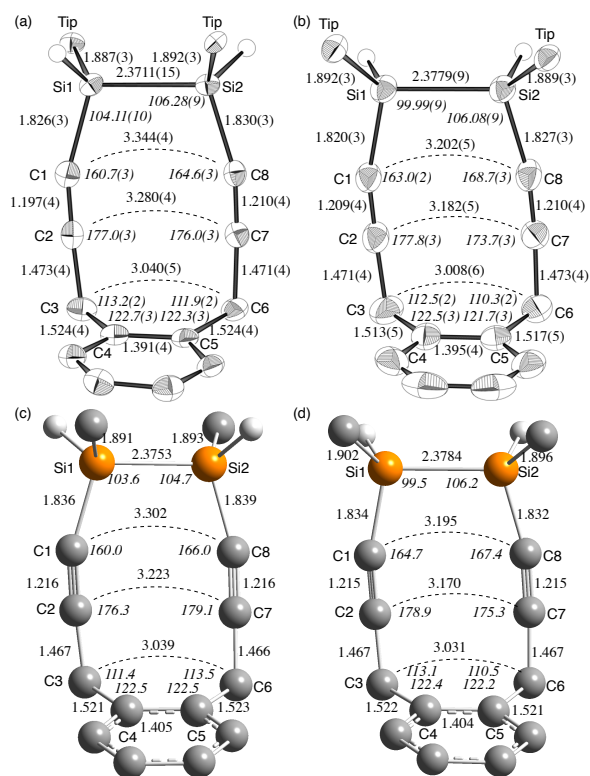


## 検討内容

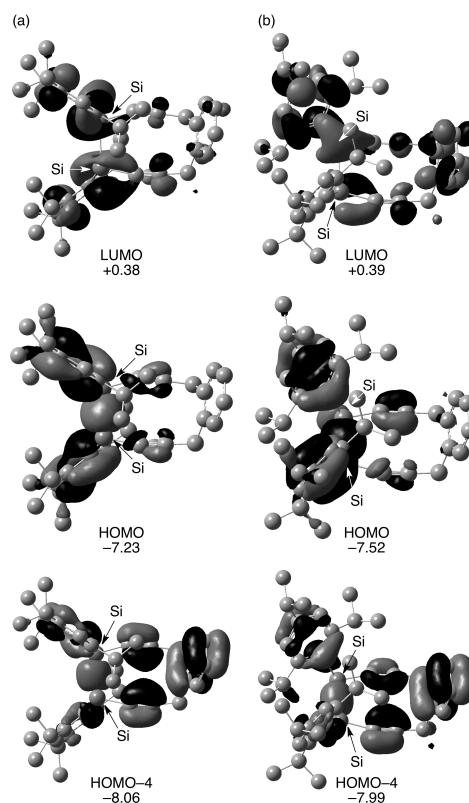
ケイ素－ケイ素単結合は、炭素－炭素二重結合と類似した性質を有するとされる。その観点から得られた環状ジシランの電子状態の検証を DFT 計算により行った。汎関数として B3LYP および M06-2X 系を用い、基底関数 6-31G(d)による構造最適化を行った。

## 結果

構造最適化の結果、B3LYP では X 線結晶構造解析で得られた構造を再現できなかった。特にシス体における相違が大きく、炭素-炭素三重結合間の距離を再現できなかった。一方、M06-2X を用いた場合、実測値と良い一致を示した (Figure 1)。また、その HOMO の準位ではケイ素-ケイ素結合の $\sigma$ 軌道と置換基である Tip 基の $\pi(\text{aryl})$ との間の相互作用が支配的であるものの、HOMO-4 の準位において Si-Si 部位と  $\text{C}\equiv\text{C}$  部位の $\sigma$ - $\pi$ 相互作用が見られ、かつその軌道が 10 員環全体に広がっている電子状態を有することが分かった (Figure 2)。



**Figure 1.** Selected bond lengths (Å, plain) and angles (deg, *italic*) in *trans*-3 (a) and *cis*-3 (b), and the optimized structures for *trans*-3 (c) and *cis*-3 (d) calculated at M06-2X/6-31G(d) level. Tip groups were omitted for clarity.



**Figure 2.** Molecular orbitals (isovalue = 0.03) and energies (eV) for *trans*-3 (a) and *cis*-3 (b).

## 考察

この結果は、この 10 員環構造が特徴的な  $\pi$  共役特性を引き出せる骨格であることを示しており、今後の共役系分子設計に新たな知見を与えたと考えている。

## 参考文献

Mizuhata, Y.; Egawa, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Heterocycles* **2015**, *90*, 1124-1134.